

526,877

Rec'd PCT 09 MAR 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
25 mars 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/024666 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C07C 57/05, 51/215, 57/04

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002674

(22) Date de dépôt international :

9 septembre 2003 (09.09.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/11197 10 septembre 2002 (10.09.2002) FR  
03/06412 27 mai 2003 (27.05.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUBOIS,  
Jean-Luc [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Millery  
(FR). DESDEVISES, Fabienne [FR/FR]; 3, rue du  
Guycholet, F-69390 Millery (FR). SERREAU, Stéphanie  
[FR/FR]; 25bis, rue de la Sarra, F-69600 Oullins (FR).  
VITRY, Damien [FR/FR]; Route d'Arc-en-Barrois,  
F-52120 Richebourg (FR). UEDA, Wataru [JP/JP];  
1979-57 Naruse, Machida-shi, Tokyo (JP).(74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet  
Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çuesEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID FROM PROPANE, IN THE PRESENCE OF MOLECULAR OXY-  
GEN(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE, EN PRESENCE D'OXYGENE  
MOLECULAIRE

(I)

(57) Abstract: The invention concerns the production of acrylic acid from  
propane in the presence of molecular oxygen. Said method consists in passing  
a gas mixture comprising propane, molecular oxygen, water vapour and,  
optionally, an inert gas, on a catalyst of formula (I)  $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Te}_b\text{Nb}_c\text{Si}_d\text{O}_x$  to oxidize propane into acrylic acid, the propane/molecular  
oxygen mol ratio in the initial gas mixture being not less than 0.5.(57) Abrégé : L'invention concerne la production d'acide acrylique à partir de propane en présence d'oxygène moléculaire. Selon  
ce procédé, on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de l'oxygène moléculaire, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas  
échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur de formule (I):  $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Te}_b\text{Nb}_c\text{Si}_d\text{O}_x$  pour oxyder le propane en acide acrylique, le rapport  
molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ étant supérieur ou égal à 0.5.

WO 2004/024666 A1

**PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE  
PROPANE, EN PRESENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE**

La présente invention concerne la production d'acide acrylique à partir de propane en présence d'oxygène moléculaire.

5 Il est connu d'après la demande de brevet européen n°EP-A-608838 de préparer un acide carboxylique insaturé à partir d'un alcane selon une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur en présence d'un catalyseur contenant un oxyde métallique mixte comprenant comme composants essentiels, Mo, V, Te, O, ainsi qu'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le niobium, le  
10 tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cérium, ces éléments étant présents dans des proportions bien précises. La réaction peut être mise en œuvre à partir d'un mélange gazeux composé de l'alcane, d'oxygène, d'un gaz inerte et de vapeur d'eau  
15 répondant aux proportions molaires suivantes :  
alcane/oxygène/gaz inerte/vapeur d'eau = 1/0,1-10/0-20/0,2-70 et de préférence 1/1-5/0-10/5-40.

Par ailleurs, la demande de brevet européen n° EP-A-895809 décrit des catalyseurs à base d'oxydes comprenant du molybdène, du vanadium, du niobium, de  
20 l'oxygène, du tellure et/ou de l'antimoine, ainsi qu'au moins un autre élément tel que le fer ou l'aluminium. Ces catalyseurs peuvent être utilisés pour la conversion du propane en acide acrylique, en présence d'oxygène moléculaire, comme l'illustrent les exemples 9 et 10. L'exemple 9, en particulier, décrit l'oxydation du propane au moyen d'un catalyseur de formule  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{O}_n$  à partir d'un courant  
25 gazeux composé de propane, d'oxygène et d'hélium et d'un courant de vapeur d'eau, selon un rapport molaire propane/oxygène/ hélium/vapeur d'eau d'environ 1/3,2/12,1/14,3. Dans un tel courant gazeux, le flux de gaz réactif est très peu concentré en propane. Il s'ensuit que le recyclage du propane non converti est beaucoup plus difficile car ce propane non converti est trop dilué dans le flux réactionnel.

30 L'invention a pour but de proposer un procédé de production d'acide acrylique à partir de propane, en présence d'oxygène moléculaire, qui permette d'obtenir une conversion du propane plus élevée tout en conservant une bonne sélectivité en acide acrylique.

35 Les inventeurs ont découvert que l'on peut atteindre ce but en faisant passer un mélange gazeux de propane, d'oxygène et de vapeur d'eau, et le cas échéant, d'un gaz inerte, sur un catalyseur particulier, dans des conditions telles que l'oxygène du

mélange gazeux soit en proportion sous-stœchiométrique par rapport au propane introduit, ce qui permet vraisemblablement au catalyseur d'agir comme un système rédox et de fournir l'oxygène manquant pour que la réaction s'effectue de manière satisfaisante.

- 5 Les avantages de cette nouvelle manière de procéder sont donc les suivants :
- la limitation de la suroxydation des produits formés qui a lieu en présence d'une quantité trop importante d'oxygène moléculaire ; selon la présente invention, du fait que l'on opère en sous-stœchiométrie, la formation de CO<sub>x</sub> (monoxyde de carbone et dioxyde de carbone),  
10 produits de dégradation, est réduite, ce qui permet d'augmenter la sélectivité en acide acrylique ;
  - la sélectivité en acide acrylique se maintient à un bon niveau ;
  - la conversion est augmentée sans perte de sélectivité ;
  - le catalyseur ne subit qu'une faible réduction et donc une faible perte de  
15 son activité ; il est facilement régénérable par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène après une certaine période d'utilisation ; après la régénération, le catalyseur retrouve son maximum d'activité et peut être utilisé dans un nouveau cycle de réaction ;
  - en outre, on peut prévoir la séparation des étapes de réduction du  
20 catalyseur et de régénération de celui-ci, ce qui permet d'augmenter la pression partielle en propane, une telle pression partielle d'alimentation en propane étant peu limitée par l'existence d'une zone explosive créée par le mélange propane + oxygène, car ce dernier est présent sous forme moléculaire en proportions sous-stœchiométriques ;
  - par ailleurs, ce procédé permet de réduire la formation de produits issus  
25 de l'hydratation, en particulier, l'acide propionique, l'acétone et l'acide acétique.

La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux  
30 comprenant du propane, de l'oxygène moléculaire, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur de formule (I) :



dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 35 - b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;

- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

5 pour oxyder le propane en acide acrylique, ce procédé se caractérisant en ce que le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur ou égal à 0,5.

Un tel procédé permet d'obtenir simultanément une sélectivité en acide acrylique de près de 60% et une conversion du propane élevée. En outre, il peut être aisément mis en œuvre en lit fluidisé ou en lit transporté et l'injection des réactifs  
10 peut être effectuée en différents points du réacteur, de sorte qu'on se trouve en dehors de la zone d'inflammabilité tout en ayant une concentration en propane élevée et, par conséquent, une productivité du catalyseur élevée.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 15 a) on introduit le mélange gazeux de départ dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté,
- b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
- c) on envoie le catalyseur dans un régénérateur ;
- d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté ;
- 20 e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés ;
- f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur ; et
- g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans les premier et second réacteurs.

25 Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le ou les réacteurs sont en outre pourvus d'un co-catalyseur. Les étapes ci-dessus peuvent être mises en œuvre de manière analogue en employant un catalyseur et un co-catalyseur.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé comprend la répétition, dans un réacteur pourvu du catalyseur de formule (I) et, le  
30 cas échéant, d'un co-catalyseur, du cycle comprenant les étapes successives suivantes :

- 1) une étape d'injection du mélange gazeux tel que précédemment défini ;
- 2) une étape d'injection de vapeur d'eau et, le cas échéant de gaz inerte ;
- 3) une étape d'injection d'un mélange d'oxygène moléculaire, de vapeur d'eau et, le  
35 cas échéant, de gaz inerte ; et
- 4) une étape d'injection de vapeur d'eau et, le cas échéant de gaz inerte.

Selon un perfectionnement du mode de réalisation avantageux qui vient d'être décrit, le cycle comprend une étape supplémentaire qui précède ou suit l'étape 1) et

au cours de laquelle on injecte un mélange gazeux correspondant à celui de l'étape 1) mais sans l'oxygène moléculaire, le rapport molaire propane/oxygène moléculaire étant alors calculé globalement pour l'étape 1) et cette étape supplémentaire.

Selon un mode de réalisation avantageux du perfectionnement qui vient d'être  
5 présenté, l'étape supplémentaire précède l'étape 1) dans le cycle.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui suit et qui est donné en référence à la figure unique annexée qui représente schématiquement un appareillage apte à la mise en œuvre d'un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention.

10

#### EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

Selon l'invention, grâce au fait que le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur à 0,5, la conversion du propane en acide acrylique au moyen du catalyseur s'effectue par oxydation,  
15 vraisemblablement selon les réactions concurrentes (1) et (2) suivantes :

- la réaction catalytique classique (1) :



- et la réaction rédox (2) :



20 Le rapport en volume propane/vapeur d'eau dans le mélange gazeux de départ n'est pas critique et peut varier dans de larges limites.

De même, la proportion de gaz inerte, qui peut être de l'hélium, du krypton, un mélange de ces deux gaz, ou bien de l'azote, du dioxyde de carbone, etc., n'est pas non plus critique et peut aussi varier dans de larges limites.

25 Les proportions des constituants du mélange gazeux de départ sont généralement les suivantes (en rapports molaires) :

propane/oxygène/inerte(He-Kr)/H<sub>2</sub>O (vapeur) =  
1/0,05-2/1-10/1-10

De préférence, elles sont de 1/0,1-1/1-5/1-5.

30 Plus préférentiellement encore, elles sont de 1/0,167-0,667/2-5/2-5. On peut encore citer comme proportions particulièrement intéressantes les suivantes :

1/0,2-0,4/4-5/4-5.

Généralement, les réactions (1) et (2) sont conduites à une température de 200 à 500°C, de préférence de 250 à 450 °C, plus préférentiellement encore, de 350 à 400°C.

La pression dans le (ou les) réacteur(s) est généralement de  $1,01 \cdot 10^4$  à  $1,01 \cdot 10^6$  Pa (0,1 à 10 atmosphères), de préférence de  $5,05 \cdot 10^4$  à  $5,05 \cdot 10^5$  Pa (0,5-5 atmosphères).

Le temps de séjour dans le réacteur, ou s'il y en a plusieurs, dans chaque réacteur, est généralement de 0,01 à 90 secondes, de préférence, de 0,1 à 30 secondes.

Le catalyseur répond à la formule (I) :



dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 15 - c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

Avantageusement :

- 20 - a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition du catalyseur de formule (I) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de ce catalyseur, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer :

- dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium, le paramolybdate d'ammonium, l'hepta-molybdate d'ammonium, l'acide molybdique, les halogénures ou oxyhalogénures de molybdène tels que  $\text{MoCl}_5$ , les composés organométalliques du molybdène comme les alkoxydes de molybdène tels que  $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , le molybdényle d'acétylacétone ;
- 30 - dans le cas du vanadium, le métavanadate d'ammonium, les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium tels que  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_5$  ou  $\text{VOCl}_3$ , les composés organométalliques du vanadium comme les alkoxydes de vanadium tels que  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ;
- 35

- dans le cas du tellure, le tellure, l'acide tellurique,  $\text{TeO}_2$  ;
  - dans le cas du niobium, l'acide niobique, le tartrate de niobium, l'hydrogéo-oxalate de niobium, le niobiate d'oxotrioxalato-ammonium  $\{(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}$ , l'oxalate de niobium et d'ammonium,
- 5 l'oxalate de niobium et de tartrate, les halogénures ou oxyhalogénures de niobium tels que  $\text{NbCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$  et les composés organométalliques du niobium comme les alkoxydes de niobium tels que  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ,  $\text{Nb}(\text{O-n-Bu})_5$  ;

10 et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organique, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.

La source de silicium est généralement constituée de silice colloïdale et/ou d'acide polysilicique.

15 Conformément à des modes de réalisation particuliers, on peut préparer le catalyseur de formule (I) en mélangeant sous agitation des solutions aqueuses d'acide niobique, d'heptamolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium, d'acide tellurique, en ajoutant de préférence de la silice colloïdale, puis en précalcinant sous air entre 280 et 340°C, de préférence à environ 320°C, et en calcinant sous azote à environ 600°C.

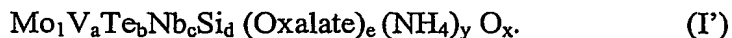
20 De préférence, dans le catalyseur de formule (I) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

#### 25 Procédé préféré de préparation du catalyseur de formule (I)

Le catalyseur de formule (I) peut être préparé en mettant en œuvre un procédé dans lequel :

- 1) on prépare une solution de niobium par mélange d'acide oxalique et d'acide niobique, puis éventuellement séparation en vue de récupérer le soluté ;
- 30 2) on prépare une solution de molybdène, de vanadium et de tellure ;
- 3) on coprécipite les deux solutions précédentes en ajoutant une solution de silice ;
- 4) on sèche le précipité, ce qui conduit à un précurseur ayant pour formule :



dans laquelle

- 35 a, b, c, d et x sont définis comme précédemment et e est compris entre 0,006 et 3,5, bornes incluses et y est compris entre 0,006 et 3,5, bornes incluses

- 5) on précalcine le précurseur ; puis  
6) on calcine le précurseur.

La séparation de l'étape 1) peut être effectuée par centrifugation, décantation ou filtration.

- 5 Le séchage de l'étape 4) peut être effectué en étuve en couche mince, par atomisation, par lyophilisation, par zéodratation, par micro-ondes, etc.

- La précalcination peut être effectuée sous flux d'air à 270-300°C ou sous air statique à 320°C, en lit fluidisé, en tube tournant, en lit fixe dit aéré, de façon à ce que les grains de catalyseur soient séparés les uns des autres pour éviter qu'ils ne fusionnent lors de la précalcination ou éventuellement lors de la calcination.

La calcination est de préférence effectuée sous azote très pur et à une température inférieure à 600°C, par exemple en four tournant, en lit fixe, en lit fluidisé et pendant une durée qui peut être de 2 heures.

- 15 Le catalyseur obtenu au terme de la calcination peut être broyé pour donner des particules plus petites. Si le broyage est poussé jusqu'à l'obtention d'une poudre constituée de particules de la taille d'un micron environ, la poudre peut être remise ultérieurement en forme au moyen d'un liant tel que par exemple la silice sous forme d'acide polysilicique, la suspension étant alors à nouveau séchée, par exemple par atomisation.

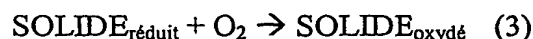
- 20 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la précalcination est effectuée

- soit à une température d'environ 275°C sous un débit d'air d'au moins 10 ml/min/g de catalyseur ;
- soit à une température allant de 300 à 350°C sous un débit d'air inférieur à 10 ml/min/g de catalyseur.

Selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré, la précalcination est effectuée à environ 320°C sous un débit d'air nul.

#### Régénération du catalyseur

- 30 Au cours de la réaction rédox (2), le catalyseur subit une réduction et une perte progressive de son activité. C'est pourquoi, une fois que le catalyseur est au moins partiellement passé à l'état réduit, on conduit sa régénération selon la réaction (3) :



- 35 par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation du catalyseur.



Les proportions des constituants du mélange gazeux de régénération sont généralement les suivantes (en rapports molaires) :

oxygène/inerte(He-Kr)/H<sub>2</sub>O (vapeur) =  
1/1-10/0-10

5 De préférence, elles sont de 1/1-5/0-5.

Au lieu d'utiliser de l'oxygène seul, on peut utiliser de l'air (21% de O<sub>2</sub>) sec. A la place ou en complément de la vapeur d'eau, on peut alors utiliser de l'air humide.

10 On met en général le procédé en œuvre jusqu'à ce que le taux de réduction du catalyseur soit compris entre 0,1 et 10 g d'oxygène par kg de catalyseur.

Ce taux de réduction peut être surveillé au cours de la réaction par la quantité de produits obtenus. On calcule alors la quantité d'oxygène équivalente. On peut aussi le suivre par l'exothermicité de la réaction. On peut aussi suivre le taux de réduction par la quantité d'oxygène consommé au régénérateur.

15 Après la régénération, qui peut être effectuée dans des conditions de température et de pression identiques à, ou différentes de celles des réactions (1) et (2), le catalyseur retrouve une activité initiale et peut être réintroduit dans les réacteurs.

20 On peut conduire les réactions (1) et (2) et la régénération (3) dans un réacteur classique, tel qu'un réacteur à lit fixe, un réacteur à lit fluidisé ou un réacteur à lit transporté.

On peut donc conduire les réactions (1) et (2) et la régénération (3) dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de catalyseur.

25 On peut également conduire les réactions (1) et (2) et la régénération (3) dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

De préférence, les réactions (1) et (2) et la régénération (3) sont effectuées dans un réacteur à lit de catalyseur transporté, en particulier dans un réacteur vertical, le catalyseur se déplaçant alors de préférence du bas vers le haut.

30 On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage des gaz ou avec recyclage des gaz.

Selon un mode de réalisation préféré, le propylène produit et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du réacteur, en mélange ou parallèlement avec le  
35 mélange de départ de propane, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

Utilisation d'un appareillage à deux réacteurs et un régénérateur

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé selon l'invention est mis en œuvre dans un appareillage tel que celui représenté sur la figure annexée.

5 Le mélange gazeux de départ comprenant du propane, de l'oxygène moléculaire, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, est introduit dans un premier réacteur (Riser 1) contenant le lit de catalyseur transportable.

Ensuite, à la sortie du premier réacteur, les effluents sont séparés en des gaz et le catalyseur transporté.

Le catalyseur est envoyé dans un régénérateur.

10 Les gaz sont introduits dans un second réacteur (Riser 2) contenant également un lit de catalyseur transportable.

A la sortie du second réacteur, les effluents sont séparés en des gaz et le catalyseur transporté.

Le catalyseur est envoyé dans un régénérateur.

15 Les gaz sont traités de façon connue, généralement par absorption et purification, en vue de la récupération de l'acide acrylique produit.

Le catalyseur régénéré est réintroduit dans le premier réacteur ainsi que dans le second réacteur.

20 Le procédé fonctionne ainsi de façon continue, la circulation du catalyseur entre les réacteurs et le régénérateur s'effectue de façon régulière et généralement continue.

Bien entendu, l'unique régénérateur peut être remplacé par deux ou plus régénérateurs.

25 En outre, il est possible d'ajouter à la suite du second réacteur d'autres réacteurs ayant eux aussi un catalyseur circulant entre chacun de ces réacteurs et le régénérateur ou d'autres régénérateurs.

De préférence, les premier et second réacteurs sont verticaux et le catalyseur est transporté vers le haut par le flux des gaz.

30 On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage des gaz ou avec recyclage des produits sortant du deuxième réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, après traitement des gaz issus du deuxième réacteur, le propylène produit et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du premier réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du premier réacteur, en mélange ou parallèlement avec le  
35 mélange de départ de propane, d'oxygène, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

Utilisation d'un co-catalyseur

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le mélange gazeux passe également sur un co-catalyseur.

Ceci a pour avantage de réduire la production d'acide propionique, qui est généralement un sous-produit de la réaction de conversion et qui pose des problèmes dans certaines applications de l'acide acrylique lorsqu'il est présent en trop grande quantité.

Ainsi, on réduit fortement le rapport acide propionique/acide acrylique en sortie de réacteur.

En outre, la formation d'acétone, qui est aussi un sous-produit de la fabrication d'acide acrylique à partir de propane, est diminuée.

A cet effet, le réacteur, ou, s'il y en a plusieurs, l'un au moins des réacteurs, comprend un co-catalyseur ayant la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

Un tel co-catalyseur peut être préparé de la même manière que le catalyseur de formule (I).

Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition du co-catalyseur de formule (II) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de ce co-catalyseur, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer dans le cas du nickel, du cobalt, du bismuth, du fer ou du potassium, les nitrates correspondants.

De manière générale, le co-catalyseur est présent sous forme de lit transportable et de préférence, il est régénéré et circule le cas échéant de la même manière que le catalyseur.

De préférence, dans le co-catalyseur de formule (II) :

- 5 - a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses.
- 10 - f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 15 - k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

Le rapport massique du catalyseur au co-catalyseur est généralement  
20 supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins 1.

Avantageusement, le co-catalyseur est présent dans les deux réacteurs.

Le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de compositions solides catalytiques.

Ils peuvent être chacun sous la forme de grains généralement de 20 à 300  $\mu\text{m}$   
25 de diamètre, les grains de catalyseur et de co-catalyseur étant généralement mélangés avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Le catalyseur et le co-catalyseur peuvent aussi se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique composée de grains dont chacun comprend à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

### 30 Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans les formules indiquées dans l'exemple 1, x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

35 Les conversions, sélectivités et rendements sont définis comme suit :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$$

5

$$\text{Sélectivité (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}} \times 100$$

10

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$$

Les sélectivités et rendements relatifs aux autres composés sont calculées de manière similaire.

- 15 Le ratio conversion est la masse de catalyseur (en kg) nécessaire pour convertir 1 kg de propane.

### Exemple 1

*Préparation du catalyseur de formule  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,11}\text{Te}_{0,22}\text{Si}_{0,95}\text{O}_x$*

#### a) Préparation d'une solution de niobium

- 20 Dans un bécher de 5 l, on introduit 640 g d'eau distillée puis 51,2 g d'acide niobique (soit 0,304 moles de niobium). On ajoute ensuite 103,2 g (0,816 mole) d'acide oxalique dihydraté.

Le rapport molaire acide oxalique/niobium est donc de 2,69.

- 25 On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 2 heures, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une suspension blanche que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

#### b) Préparation d'une solution de Mo, V et Te

- 30 Dans un bécher de 5 l, on introduit 2120 g d'eau distillée, 488 g d'heptamolybdate d'ammonium (soit 2,768 moles de molybdène), 106,4 g de métavanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (soit 0,912 mole de vanadium) et 139,2 g d'acide tellurique (fournisseur : FLUKA) (soit 0,608 mole de tellure).

On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 1 heure et 20 minutes, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une

solution limpide rouge que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

### c) Introduction de la silice

393,6 g de silice Ludox AS40 (contenant 40% en poids de silice, fournie par la société Dupont) sont introduits sous agitation dans la solution de Mo, V et Te préparée précédemment. Cette dernière conserve sa limpidité et sa coloration rouge.

On ajoute ensuite la solution de niobium préparée précédemment. On obtient ainsi un gel orange fluo au bout de quelques minutes d'agitation. On sèche alors par atomisation cette solution. L'atomiseur utilisé est un atomiseur de laboratoire (ATSELAB de la société Sodeva). L'atomisation se déroule sous atmosphère d'azote.

Les paramètres de marche sont globalement :

- débit d'azote de l'ordre de 45 Nm<sup>3</sup>/h ;
- débit de barbotine de l'ordre de 500 g/h ;
- température d'entrée des gaz comprise entre 155°C et 170°C ;
- température de sortie des gaz comprise entre 92°C et 100°C.

On met ensuite le produit récupéré (355,2 g), qui présente une granulométrie inférieure à 40 microns à l'étuve à 130°C pendant une nuit, dans un plateau téflonné.

On obtient ainsi 331 g de produit sec.

### d) Calcination

Les précalcinations et calcinations ont été faites sous flux d'air et d'azote dans des capacités en acier. Ces capacités sont directement installées dans des fours à moufles et l'alimentation en air se fait par la cheminée. Un puits thermométrique interne permet un juste contrôle de la température. Le couvercle est utile pour éviter un retour d'air vers le catalyseur.

Tout d'abord, on précalcine les 331 g du précurseur obtenu précédemment pendant 4 heures à 300°C sous flux d'air de 47,9 ml/min/g de précurseur.

Le solide obtenu est ensuite calciné pendant 2 heures à 600°C sous un flux d'azote de 12,8 ml/min/g de solide.

On obtient ainsi le catalyseur souhaité.

### Exemple 2

Tests du catalyseur

#### a) Appareillage

Afin de simuler le procédé selon l'invention, on a effectué des simulations en laboratoire dans un réacteur en lit fixe de laboratoire, en générant des impulsions de propane et des impulsions d'oxygène.

On charge, du bas vers le haut, dans un réacteur vertical de forme cylindrique et en pyrex :

- une première hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- 5 - une seconde hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une troisième hauteur de 5 g de catalyseur sous forme de particules de 0,02 à 1 mm dilué avec 10 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- 10 - une quatrième hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une cinquième hauteur de 3 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre et
- 15 - une sixième hauteur de carbure de silicium sous forme de particules de 1,19 mm de diamètre, de manière à remplir la totalité du réacteur.

#### b) Mode opératoire

Le réacteur est ensuite chauffé à 250°C et le vaporiseur à 200°C. L'amorçage électrique de la pompe à eau est activé.

- Une fois que le réacteur et le vaporiseur ont atteint les températures indiquées ci-dessus, on active la pompe à eau et on fait monter la température du réacteur à la température de test voulue, c'est-à-dire 400°C.

On laisse ensuite le point chaud du réacteur se stabiliser pendant 30 minutes.

- Puis, de l'oxygène est introduit en 10 impulsions de 23 secondes chacune pour bien oxyder le catalyseur. Le catalyseur est considéré comme totalement oxydé lorsque la température du point chaud s'est stabilisée, c'est-à-dire quand il n'y a plus d'exothermie due à la réaction (en suivant la température du catalyseur mesurée au moyen d'un thermocouple placé dans le lit catalytique, on peut voir les fluctuations de température en fonction des impulsions).

- La pression à l'entrée du réacteur était d'environ 1,1 à 1,8 bar (absolu) et la perte de charge à travers le réacteur est d'environ 0,1 à 0,8 bar (relatif).

#### Test A

- On a mesuré la production d'acide acrylique à l'aide d'un bilan rédox.
- Un bilan rédox est composé de 40 cycles rédox. Un cycle rédox représente :
- 35 - 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 5 secondes d'oxygène (l'oxygène étant injecté dès le début de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 10/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h (NI = litre de gaz à 0°C et sous 760 mm Hg) ;
- 5     - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 45 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 45 secondes ;
- 10    • 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 10 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 10/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
  - 15     - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 45 secondes ;
  - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 45 secondes ;
  - 20    • 10 cycles de :
    - 30 secondes de propane + 15 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 10/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
    - 25     - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 45 secondes ;
    - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
    - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 45 secondes ; et
    - 30    • 10 cycles de :
      - 30 secondes de propane + 20 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 10/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
      - 35     - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 45 secondes ;
      - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et



- à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 45 secondes.

Pendant le bilan, quatre prélèvements sont faits, chacun représentant 10 cycles. On effectue ainsi 4 prélèvements de gaz à l'aide de poches à gaz, chaque  
5 prélèvement représentant environ 10 cycles. (Les prélèvements de gaz sont effectués sur une durée correspondant à un multiple de la durée d'un cycle, pour pouvoir connaître la quantité théorique de propane injectée).

Chaque petit flacon laveur (de 25 ml de contenance et rempli de 20 ml d'eau) est équipé d'une poche à gaz, et lorsque l'on connecte le flacon à la sortie du réacteur  
10 (dès que le liquide fait des bulles), la poche est ouverte et le chronomètre est déclenché.

Pour vérifier l'état d'oxydation du catalyseur, une nouvelle série de 10 impulsions de 23 secondes d'oxygène est effectuée. Elle montre que l'état d'oxydation du solide a été maintenu pendant le bilan (pas d'exothermie).

15 Les effluents liquides sont analysés sur un chromatographe HP 6890, après avoir effectué un étalonnage spécifique.

Les gaz sont analysés pendant le bilan sur un chromatographe micro-GC Chrompack.

Un dosage de l'acidité est effectué sur chaque flacon en cours de  
20 manipulation, pour déterminer le nombre exact de moles d'acide produites et valider les analyses chromatographiques.

### Test B

On a procédé comme dans le test A, sauf que le bilan rédox était composé des 40 cycles rédox suivants :

- 25 • 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 5 secondes d'oxygène (l'oxygène étant injecté dès le début de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 20/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
  - 30 - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de  
35 gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
- 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 10 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 20/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
- 10 • 10 cycles de :
- 30 secondes de propane + 15 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 20/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ; et
- 20 • 10 cycles de :
- 30 secondes de propane + 20 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 20/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes.

30 Test C

On a procédé comme dans le test A, sauf que le bilan rédox était composé des 40 cycles rédox suivants :

- 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 5 secondes d'oxygène (l'oxygène étant injecté dès le début de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 20/20/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;

- une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- 5       - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
- 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 10 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 20/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de
  - 10       4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - 15       - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
- 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 15 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 20/6,7/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de
  - 20       4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - 25       - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ; et
- 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 20 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 20/5/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de
  - 30       4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - 35       - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes.

Test D

On a procédé comme dans le test A, sauf que le bilan rédox était composé des 40 cycles rédox suivants :

- 10 cycles de :
  - 5        - 30 secondes de propane + 5 secondes d'oxygène (l'oxygène étant injecté dès le début de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - 10       - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
- 15    • 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 10 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 30/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - 20       - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
- 25    • 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 15 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 30/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;
  - une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
  - 30       - une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
  - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ; et
- 35    • 10 cycles de :
  - 30 secondes de propane + 20 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 30/7,5/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 NI/h ;

- une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- 5        - à nouveau une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 secondes.

### c) Résultats

Les résultats finals correspondent aux micro-bilans effectués sur les 4 flacons laveurs et les 4 poches à gaz.

- 10        Dans les tests A et B, la quantité d'oxygène injectée était croissante quand on passait d'une série de 10 cycles à une autre, car la durée de l'impulsion d'oxygène croissait.

- 15        Dans les tests C et D, la quantité d'oxygène restait constante quand on passait d'une série de 10 cycles à une autre. En effet, bien que la durée de l'impulsion d'oxygène crût d'une série de 10 cycles à une autre, la proportion d'oxygène dans l'impulsion était ajustée (réduite) à chaque fois.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux I et II suivants :

TABLEAU I

TEST	A					B					C					D				
	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
A la réaction : propane + oxygène / He-Kr / H <sub>2</sub> O	10 + 10 / 45 / 45					20+15 / 45 / 45					20 + (20 / 10 / 6.7 / 5) / 45 / 45					30 + (30 / 15 / 10 / 7.5) / 45 / 45				
Sélectivités (%)																				
Durée des impulsions d'oxygène injecté dans l'impulsion de propane	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
Acide Acrylique	45,2	48,6	50,1	56,2	39,9	41,6	45,8	49,0	35,0	35,9	31,7	28,2	33,9	35,1	29,1	28,6	33,9	35,1	29,1	28,6
Acide Acétique	10,7	8,9	10,2	8,1	10,9	9,9	8,7	8,9	11,9	12,2	13,1	13,6	12,8	12,9	14,8	16,0	12,8	12,9	14,8	16,0
Acroléine	0,16	0,15	0,15	0,15	0,12	0,10	0,10	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Acétone	0,58	0,53	0,52	0,51	0,81	0,67	0,58	0,54	0,78	0,74	0,81	0,78	0,96	1,00	1,14	1,24	0,96	1,00	1,14	1,24
Acide Propionique	0,24	0,28	0,28	0,25	0,22	0,22	0,21	0,20	0,21	0,96	0,22	0,21	0,33	0,66	0,23	0,25	0,33	0,66	0,23	0,25
Alcool Allylique	0,04	0,06	0,08	0,06	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Acrylate allyle	0,00	0,09	0,10	0,11	0,04	0,10	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,05	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04
CO	15,3	15,1	14,4	12,8	16,1	16,1	15,6	15,1	17,7	16,8	18,2	19,0	15,6	15,0	16,4	15,7	15,6	15,0	16,4	15,7
CO <sub>2</sub>	15,9	14,7	12,8	11,4	18,1	17,1	15,4	13,5	20,0	19,2	21,0	23,1	18,3	17,8	20,0	19,9	18,3	17,8	20,0	19,9
Propylène	11,8	11,6	11,4	10,4	13,7	14,2	13,5	12,4	14,2	14,1	14,8	15,1	18,0	17,3	18,3	18,1	18,0	17,3	18,3	18,1
Sélectivité en acide acrylique	45,2	48,6	50,1	56,2	39,9	41,6	45,8	49,0	35,0	35,9	31,7	28,2	33,9	35,1	29,1	28,6	33,9	35,1	29,1	28,6
Sélectivité en acide acrylique + propylène	57,0	60,2	61,5	66,6	53,5	55,8	59,2	61,4	49,2	50,0	46,6	43,3	51,9	52,5	47,3	46,7	51,9	52,5	47,3	46,7

TABLEAU II																			
TEST	A					B					C					D			
	10 + 10 / 45 / 45					20+15 / 45 / 45					20 + (20 /10 / 6.7 / 5) / 45 / 45					30 + (30 /15/ 10 / 7.5) / 45 / 45			
Sélectivités (%)	5	10	15	20		5	10	15	20		5	10	15	20		5	10	15	20
Durée des impulsions d'oxygène injecté dans l'impulsion de propane																			
Rendements (%)																			
Acide Acrylique	11,75	13,05	14,04	16,73	9,14	9,54	11,16	12,99			7,84	8,15	6,95	6,07		6,55	7,06	5,59	5,52
Acide Acétique	2,77	2,40	2,85	2,41	2,51	2,26	2,13	2,37			2,67	2,76	2,87	2,92		2,48	2,59	2,84	3,10
Acroléine	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03			0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02
Acétone	0,15	0,14	0,15	0,15	0,19	0,15	0,14	0,14			0,17	0,17	0,18	0,17		0,19	0,20	0,22	0,24
Acide Propionique	0,06	0,07	0,08	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05			0,05	0,22	0,05	0,05		0,06	0,13	0,05	0,05
Alcool Allylique	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01			0,00	0,00	0,00	0,01		0,00	0,00	0,00	0,00
Acrylate allyle	0,00	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,03			0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01			0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01
CO	3,98	4,06	4,04	3,82	3,70	3,68	3,80	4,01			3,96	3,81	3,98	4,08		3,00	3,02	3,15	3,04
CO <sub>2</sub>	4,14	3,94	3,59	3,41	4,15	3,93	3,76	3,58			4,48	4,37	4,60	4,96		3,53	3,58	3,84	3,85
Propylène	3,06	3,12	3,19	3,09	3,13	3,25	3,28	3,28			3,18	3,20	3,25	3,26		3,47	3,49	3,51	3,50
Propane	73,55	72,65	71,76	69,72	77,20	77,14	75,55	73,59			77,69	77,38	78,21	78,44		80,63	79,89	80,88	80,73
Bilan Carbone (%)	99,53	99,52	99,79	99,49	100,12	100,09	99,92	100,09			100,09	100,10	100,10	99,98		99,93	99,99	100,11	100,06
Quantité d'oxygène consommé (g O/ kg catalyseur)	1,64	1,73	1,79	1,88	2,77	2,85	2,97	3,18			2,77	2,84	2,85	2,89		3,59	3,79	3,71	3,70
µmole propane pour 1 cycle	390	406	412	417	735	767	767	769			732	752	762	764		1162	1184	1178	1175
µmole O <sub>2</sub> ajoutée par cycle	53	107	160	214	107	214	320	427			107	107	107	107		161	161	161	161
µmole O consommées (prod formés) /cycle	511	542	559	589	865	891	929	994			867	889	892	902		1122	1184	1158	1157
Ratio conversion Propane (kg catalyseur / kg Propane converti)	1058	1023	991	924	650	649	606	561			678	669	694	701		495	477	502	498

On peut tirer du Tableau I qui précède les observations suivantes :

- dans un même test A ou B, plus la quantité d'oxygène injectée est importante, plus la sélectivité en acide acrylique est élevée ;
- les tests C et D montrent qu'il vaut mieux avoir une forte pression partielle d'oxygène pendant peu de temps que la même quantité d'oxygène pendant plus de temps.

On peut tirer du Tableau II les observations suivantes :

- la quantité d'oxygène consommée, calculée sur la base des produits formés, évolue peu avec l'ajout d'oxygène moléculaire et la conversion change peu avec l'ajout d'oxygène moléculaire ;
- la quantité d'oxygène consommé (en  $\mu\text{mole}$  d'O atomique) est supérieure à la quantité ajoutée par l'impulsion ; ceci signifie que le catalyseur a été réduit dans tous les cas ;
- la conversion est la plus élevée dans le Test A ;
- le ratio conversion le plus faible est obtenu lorsque la pression partielle de propane est la plus élevée.

### Exemple 3 (comparatif)

On a préparé un catalyseur de la manière suivante.

Dans 20 ml d'eau, on ajoute successivement, et sous agitation, 5,35 g de paramolybdate d'ammonium et 0,80 g de dioxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ ). Séparément, une solution contenant 15 mmoles de vanadium est préparée en dissolvant 3,94 g de sulfate de vanadyle hydraté dans 20 ml d'eau distillée. Les deux solutions sont ensuite mélangées lentement et agitées pendant 10 minutes avant d'être introduites dans un autoclave de 70 ml revêtu de Téflon®. On fait ensuite buller de l'azote pendant 5 minutes afin qu'il se substitue à l'air présent dans l'autoclave, avant de fermer ce dernier. L'autoclave est alors placé à  $175^\circ\text{C}$  pendant 72 heures.

Après ce délai, l'autoclave est refroidi par de l'eau sous le robinet, pendant 10 minutes. Le solide noir obtenu dans l'autoclave est séparé de la solution par filtration, lavé abondamment avec de l'eau distillée et séché pendant 12 heures à  $80^\circ\text{C}$ . Le précurseur ainsi obtenu est ensuite pré-calciné sous air à  $280^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Ensuite, le solide obtenu est calciné sous flux d'azote ( $25 \text{ ml/h/g}$ ) à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Le catalyseur 3 est ainsi obtenu.

### Conditions des tests

500 mg du catalyseur 3 sont broyés vigoureusement et versés dans un réacteur en Pyrex®. La réaction d'oxydation sélective du propane est effectuée à pression atmosphérique, dans un réacteur sous flux conventionnel. Le mélange



gazeux réactionnel Propane/Oxygène/Azote/Vapeur d'eau (6.5 %/10%/38%/45%) est introduit dans le réacteur en maintenant un temps de contact de 2,1 s. Le catalyseur est testé à 320 et 360°C. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 2 et 3.

#### Exemple 4

5 On a préparé un catalyseur de la manière suivante.

Dans 30 ml d'eau chauffée à 80°C, on ajoute successivement, et sous agitation, 4,32 g d'oxyde de molybdène, 0,80 g de dioxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ ) et 0,82 g d'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Séparément, une solution contenant 3,6 mmoles de niobium est préparée en dissolvant sous agitation, 2,33 g d'oxalate de niobium hydraté dans 10 ml  
10 d'eau distillée chauffée à 80°C. Les deux solutions sont ensuite mélangées lentement et agitées pendant 10 minutes avant d'être introduites dans un autoclave de 70 ml revêtu de Téflon®. On fait ensuite buller de l'azote pendant 5 minutes afin qu'il se substitue à l'air présent dans l'autoclave, avant de fermer ce dernier. L'autoclave est alors placé à 175°C pendant 48 heures.

15 Après ce délai, l'autoclave est refroidi par de l'eau sous le robinet, pendant 10 minutes. Le solide noir-bleu obtenu dans l'autoclave est séparé de la solution par filtration, lavé abondamment avec de l'eau distillée et séché pendant 12 heures à 80°C. Le précurseur ainsi obtenu est ensuite calciné sous flux d'azote (25 ml/h/g) à 600°C pendant 2 heures. Le catalyseur 4 est ainsi obtenu. Ce catalyseur est testé dans  
20 les mêmes conditions que le catalyseur 3. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 2 et 3.

#### Exemple 5

On a préparé un catalyseur de la manière suivante.

Dans 20 ml d'eau chauffée à 80°C, on ajoute successivement, et sous agitation, 5,35  
25 g de paramolybdate d'ammonium et 1,16 g d'acide tellurique. Séparément, une solution contenant 9 mmoles de vanadium est préparée en dissolvant 2,37 g de sulfate de vanadyle hydraté dans 10 ml d'eau distillée chauffée à 80°C. Une troisième solution contenant 3,6 mmole de niobium est préparée simultanément en dissolvant sous agitation, 2,33 g d'oxalate de niobium hydraté dans 10 ml d'eau distillée  
30 chauffée à 80°C. La deuxième solution est ajoutée à la première et le mélange est agité pendant 5 minutes. Finalement la troisième solution est ajoutée et le mélange est ensuite agité pendant 10 minutes avant d'être introduit dans un autoclave de 70 ml revêtu de Téflon®. On fait ensuite buller de l'azote pendant 5 minutes afin qu'il se substitue à l'air présent dans l'autoclave, avant de fermer ce dernier. L'autoclave est  
35 alors placé à 175°C pendant 48 heures.

Après ce délai, l'autoclave est refroidi par de l'eau sous le robinet, pendant 10

minutes. Le solide noir-bleu obtenu dans l'autoclave est séparé de la solution par filtration, lavé abondamment avec de l'eau distillée et séché pendant 12 heures à 80°C. Le précurseur ainsi obtenu est ensuite calciné sous flux d'azote (25 ml/h/g) à 600°C pendant 2 heures. Le catalyseur 5 est ainsi obtenu. Ce catalyseur est testé dans les mêmes conditions que le catalyseur 3. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 2 et 3.

#### Exemple 6

On a préparé un catalyseur de la manière suivante.

Dans 20 ml d'eau chauffée à 80°C, on ajoute sous agitation, 5,35 g de paramolybdate d'ammonium. Séparément, une solution contenant 15 mmoles de vanadium est préparée en dissolvant 3,94 g de sulfate de vanadyle hydraté dans 20 ml d'eau distillée chauffée à 80°C. La deuxième solution est ajoutée à la première et le mélange est ensuite agité pendant 10 minutes avant d'être introduit dans un autoclave de 70 ml revêtu de Téflon®. On fait ensuite buller de l'azote pendant 5 minutes afin qu'il se substitue à l'air présent dans l'autoclave, avant de fermer ce dernier. L'autoclave est alors placé à 175°C pendant 24 heures.

Après ce délai, l'autoclave est refroidi par de l'eau sous le robinet, pendant 10 minutes. Le solide noir-bleu obtenu dans l'autoclave est séparé de la solution par filtration, lavé abondamment avec de l'eau distillée et séché pendant 12 heures à 80°C. Le précurseur ainsi obtenu est ensuite calciné sous flux d'azote (25 ml/h/g) à 500°C pendant 2 heures. Le catalyseur 6 est ainsi obtenu. Ce catalyseur est testé dans les mêmes conditions que le catalyseur 3.

Selon un mode opératoire analogue, le tellure pourrait être introduit dans cette préparation.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différentes préparations		
Exemple N°.	Composition de la solution (sans oxygène)	Méthode de préparation
Exemple 3	$\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,50}\text{Te}_{0,16}$	Synthèse Hydrothermale
Exemple 4	$\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,50}\text{Te}_{0,16}\text{Nb}_{0,12}$	Synthèse Hydrothermale
Exemple 5	$\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,30}\text{Te}_{0,16}\text{Nb}_{0,12}$	Synthèse Hydrothermale
Exemple 6	$\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,50}$	Synthèse Hydrothermale

Tableau 2 : Oxydation du propane à 320°C sur les catalyseurs au tellure								
Conversion %		Sélectivité (%)						Rendement %
Exemple N°	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Acide acrylique	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Acétone	Acide acétique	CO	CO <sub>2</sub>	Acide acrylique
3	17,1	50,1	13,5	6,00	13,6	9,25	7,55	7,72
4	15,7	62,8	19,4	2,47	6,65	5,20	3,47	9,86
5	16,2	59,5	16,1	2,77	9,57	7,20	4,88	9,62
6	11,1	5,41	19,5	0,97	20,4	33,1	20,6	0,60

Tableau 3 : Oxydation du propane à 360°C sur les catalyseurs au tellure								
Conversion (%)		Sélectivité (%)						Rendement (%)
Exemple N°	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Acide acrylique	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Acétone	Acide acétique	CO	CO <sub>2</sub>	Acide acrylique
3	36,2	47,3	7,49	1,33	16,7	14,0	13,3	16,3
4	35,5	69,0	8,83	0,40	5,03	9,22	7,52	24,5
5	33,4	62,4	8,72	0,45	7,27	11,1	10,1	20,8
6	23,4	4,21	11,4	0,27	14,8	41,4	27,9	0,98

Dans le cas des exemples 3 et 5, les effluents du test sont collectés pendant 4 heures dans un piège à glace. 2 analyses par chromatographie couplée à un spectromètre de masse sont effectuées par échantillon.

5 5 principaux produits sont détectés par échantillon : acétone, eau, acide acétique, acide propionique et acide acrylique.

Les ratios molaires acide propionique/acide acrylique sont ainsi calculés pour chaque échantillon, pour des températures de réaction de 320°C et 360°C. La  
10 moyenne des deux analyses effectuées par échantillon est rapportée dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Ratio molaire		
Exemple	Acide propionique / Acide acrylique	
	320°C	360°C
3	6,74%	2,12%
5	6,43%	0,92%

On constate que le ratio molaire diminue avec une augmentation de la  
15 température. Mais, en outre, ce ratio est toujours plus faible pour les catalyseurs

contenant du niobium.

De même en ce qui concerne la sélectivité en acétone, celle-ci est toujours plus faible lorsque le catalyseur contient du niobium.

#### Exemple 7

- 5 Dans un exemple on a de nouveau testé le catalyseur préparé à l'exemple 1. Ce catalyseur a une granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$ .

On a alors chargé un réacteur comme indiqué à l'exemple 2 a) et opéré selon le mode opératoire indiqué à l'exemple 2 b).

#### i) Test E

- 10 Dans ce test, on procède à l'oxydation du propane à 400°C.

On fait varier la durée d'injection d'oxygène dans l'impulsion de propane en conservant des pressions en propane et en oxygène constantes.

- 15 L'oxygène est injecté en fin d'impulsion de propane afin de voir s'il y a une influence au niveau des performances catalytiques par rapport à une injection en début de l'impulsion.

Le bilan de 40 cycles est décomposé comme suit :

10 cycles de 30 s de propane + 20 s d'O<sub>2</sub> (l'oxygène étant injecté sur la fin de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/ He-Kr / H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,27 NI/h.

- 20 On a ensuite une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 s, puis une impulsion d'O<sub>2</sub> avec les proportions O<sub>2</sub> / He-Kr / H<sub>2</sub>O = 20 / 45 / 45, pendant 60 s et à nouveau une impulsion de gaz porteur de 60 s.

- Puis, on a une nouvelle série de 10 cycles de 30 s de propane + 15 s d'oxygène, avec des proportions propane/O<sub>2</sub>/ He-Kr / H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,27 NI/h. On a alors une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 s, puis une impulsion d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub> / He-Kr / H<sub>2</sub>O = 20 / 45 / 45, pendant 60 s et à nouveau une impulsion intermédiaire de gaz porteur de 60 s.

- 30 Puis, on a une nouvelle série de 10 cycles de 30 s de propane + 10 s d'O<sub>2</sub>, avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/ He-Kr / H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,27 NI/h. On a alors une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de

gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 s, puis une impulsion d'O<sub>2</sub> avec les proportions O<sub>2</sub> / He-Kr / H<sub>2</sub>O = 20 / 45 / 45, pendant 60 s et à nouveau une impulsion intermédiaire de gaz porteur de 60 s.

- 5 Puis, on a une nouvelle série de 10 cycles de 30 s de propane + 5 s d'O<sub>2</sub>, avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/ He-Kr / H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,27 NI/h. On a alors une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 s, puis une impulsion d'O<sub>2</sub> avec les proportions O<sub>2</sub> / He-Kr / H<sub>2</sub>O = 20 / 45 / 45, pendant 60 s et à nouveau une impulsion intermédiaire de gaz porteur de 60 s.

10 ii) Test F

Dans ce test, on procède également à l'oxydation du propane à 400°C.

On compare l'effet de l'injection d'oxygène en fin et en début d'impulsion de propane en conservant des pressions en propane et en oxygène constantes mais aussi une durée d'injection en oxygène constante dans l'impulsion de propane.

- 15 Le bilan de 40 cycles est décomposé comme suit :

10 cycles de 30 s de propane + 20 s d'O<sub>2</sub> (l'oxygène étant injecté sur la fin de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,27 NI/h. On a ensuite une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 s, puis  
20 une impulsion intermédiaire d'O<sub>2</sub> avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45, pendant 60 s et à nouveau une impulsion intermédiaire de gaz porteur de 60 s.

Puis, on a une nouvelle série de 10 cycles de 30 s de propane + 20 s d'oxygène (O<sub>2</sub> étant injecté sur la fin de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,27 NI/h.

- 25 On a alors une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 s, puis une impulsion intermédiaire d'oxygène avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45, pendant 60 s et à nouveau une impulsion intermédiaire de gaz porteur de 60 s.

- 30 10 cycles de 30 s de propane + 20 s d'O<sub>2</sub> (l'oxygène étant injecté en début d'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,27 NI/h. On a alors une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 s, puis une impulsion intermédiaire d'O<sub>2</sub> avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45, pendant 60 s et à nouveau une impulsion intermédiaire de gaz porteur de 60 s.

Puis, on a une nouvelle série de 10 cycles de 30 s de propane + 20 s d'O<sub>2</sub> (l'oxygène étant injecté en début d'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,27 NI/h. On a alors une impulsion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H<sub>2</sub>O de 60 s, puis une impulsion intermédiaire d'O<sub>2</sub> avec les proportions O<sub>2</sub>/He-Kr/H<sub>2</sub>O = 20/45/45, pendant 60 s et à nouveau une impulsion intermédiaire de gaz porteur de 60 s.

### iii) Test G

Ce test a été réalisé de manière similaire au test F.

### 10 iv) Résultats des tests

Tableau 5 - Test		E				G				F			
Conditions à la réaction Propane/He-Kr/H <sub>2</sub> O		30+30/45/45				30+30/45/45				30+30/45/45			
Conditions à la régénération O <sub>2</sub> /He-Kr/H <sub>2</sub> O		20/45/45				20/45/45				20/45/45			
Commentaires		Variation de la durée d'injection d'oxygène dans l'impulsion de propane. Injection de l'oxygène en fin d'impulsion de propane				Durée d'injection O <sub>2</sub> dans l'impulsion de propane constante. Injection de l'O <sub>2</sub> en fin d'impulsion puis en début d'impulsion				Durée d'injection O <sub>2</sub> dans l'impulsion de propane constante. Injection de l'O <sub>2</sub> en fin d'impulsion puis début d'impulsion			
Récapitulatif		flacon 1	flacon 2	flacon 3	flacon 4	flacon 1	flacon 2	flacon 3	flacon 4	flacon 1	flacon 2	flacon 3	flacon 4
Nombre de CYCLES	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Durée de l'injection de propane(s)	33,2	33,9	32,8	33,5		33,9	34,2	34,7	33,8	34,3	35,1	35,2	34,9
Durée des impulsions d'oxygène injecté dans le propane (s)	20	15	10	5		20	20	20	20	20	20	20	20
Rendements (%)													
Acétaldéhyde	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétone	0,06	0,07	0,09	0,10		0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06
Acroléine	0,02	0,02	0,02	0,01		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Alcool Allylique	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acrylate d'Allyle	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acide Acétique	1,62	1,93	2,47	2,75		2,02	2,07	2,12	2,13	2,40	2,55	2,36	2,49
Acide Propionique	0,05	0,05	0,06	0,06		0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Acide Acrylique	12,56	10,73	7,80	6,17		12,40	12,31	12,11	12,47	11,28	11,60	11,30	11,74
Monoxyde de carbone	2,78	2,64	2,74	2,63		3,79	3,14	3,56	3,71	4,11	3,94	4,28	4,28
Dioxyde de carbone	2,37	2,74	3,43	3,71		3,64	2,95	3,84	3,98	3,81	3,74	4,37	4,43
Propylène	3,63	3,43	3,42	3,50		3,40	3,48	3,57	3,52	3,36	3,41	3,52	3,49
Propane	77,25	78,57	79,75	81,16		74,80	76,16	74,96	74,41	74,97	74,82	74,13	73,71
Bilan Carbone (%)	100,3	100,2	99,8	100,1		100,2	100,3	100,3	100,3	100,1	100,2	100,1	100,3

Tableau 6 - Test		E				G				F			
Conditions à la réaction Propane/He-Kr/H <sub>2</sub> O		30+30/45/45				30+30/45/45				30+30/45/45			
Conditions à la régénération O <sub>2</sub> /He-Kr/H <sub>2</sub> O		20/45/45				20/45/45				20/45/45			
Commentaires	Variation de la durée d'injection d'oxygène dans l'impulsion de propane. Injection de l'oxygène en fin d'impulsion de propane	flacon 1	flacon 2	flacon 3	flacon 4	flacon 1	flacon 2	flacon 3	flacon 4	flacon 1	flacon 2	flacon 3	flacon 4
		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Récapitulatif													
Nombre de CYCLES													
Durée de l'impulsion de propane(s)		33,2	33,9	32,8	33,5	33,9	34,2	34,7	33,8	34,3	35,1	35,2	34,9
Durée des impulsions d'oxygène injecté dans le propane (s)		20	15	10	5	20	20	20	20	20	20	20	20
Sélectivités (%)													
Acétaldéhyde	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétone	0,25	0,32	0,45	0,52	0,52	0,25	0,29	0,24	0,23	0,26	0,28	0,21	0,22
Acroléine	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07
Alcool Allylique	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Acrylate d'Allyle	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acide Acétique	7,01	8,93	12,31	14,53	14,53	7,95	8,59	8,36	8,22	9,54	10,05	9,10	9,39
Acide Propionique	0,22	0,24	0,28	0,32	0,32	0,17	0,22	0,19	0,19	0,19	0,21	0,18	0,19
Acide Acrylique	54,35	49,62	38,93	32,57	32,57	48,87	51,08	47,81	48,07	44,95	45,69	43,53	44,18
Monoxyde de carbone	12,04	12,23	13,69	13,88	13,88	14,92	13,04	14,07	14,29	16,39	15,51	16,49	16,11
Dioxyde de carbone	10,28	12,68	17,13	19,58	19,58	14,34	12,22	15,15	15,35	15,19	14,73	16,83	16,68
Propylène	15,71	15,86	17,09	18,50	18,50	13,39	14,46	14,08	13,57	13,39	13,43	13,56	13,14
Quantité d'oxygène consommé (g O / Kg catalyseur)	3,58	3,53	3,35	3,31	3,31	4,37	4,00	4,47	4,49	4,46	4,57	4,83	4,89
µmole de propane pour 1 cycle	1078	1101	1065	1088	1088	1101	1111	1127	1098	1114	1140	1143	1133
µmole d'O <sub>2</sub> ajoutée par cycle	634	475	317	158	158	634	634	634	634	634	634	634	634
µmole d'oxygène consommées (produits formés) / cycle	1120	1105	1049	1034	1034	1368	1253	1399	1405	1396	1429	1511	1531
Ratio conversion Propane (kg catalyseur / kg Propane converti)	454	482	510	549	549	407	430	409	400	399	396	386	380



On constate que les performances catalytiques du catalyseur sont légèrement meilleures lorsqu'on injecte l'oxygène sur la fin d'impulsion de propane. L'oxygène injecté à ce moment permet de réoxyder le catalyseur déjà réduit.

- 5 En ajoutant de l'oxygène dans l'impulsion de propane, on peut atteindre des ratio conversion de l'ordre de 380 à 400 kg/kg, avec des sélectivités en acide acrylique de 45% et en propylène de 13% tout en ayant des conversions de 26%.

### Exemple 8

#### *Préparation des précurseurs de catalyseur et des catalyseurs*

##### I) Synthèse du précurseur P1

- 10 Cette synthèse permet de préparer environ 100 g de précurseur sec.

##### a) Préparation de la solution de niobium

Dans un bécher de 500 ml, on introduit :

- 88,0 g d'eau déminéralisée ;
  - 15,9 g d'acide oxalique soit noxalate = 0,126 moles
  - 15 - 7,0 g d'acide niobique soit  $n_{Nb} = 0,042$  moles
- d'où le rapport oxalate/niobium = 3

- On agite en chauffant la solution à 60°C pendant 2 heures. On veille cependant à ne pas dépasser une température de chauffe de 80°C pour éviter que l'oxalate de niobium formé se décompose. Au début, la solution est laiteuse. Au fur et mesure du
- 20 chauffage et de l'agitation, la solution devient de moins en moins trouble. On laisse refroidir jusqu'à environ 30°C à l'air ambiant tout en maintenant l'agitation. Pour améliorer la limpidité, la solution est centrifugée à 6200 tours/minute pendant 12 minutes. On observe alors un dépôt blanc d'acide niobique.

##### b) Préparation de la solution Mo-V-Te

- 25 Dans un bécher de 500 ml, on introduit :

- 292,2 g d'eau déminéralisée
  - 19,1 g d'acide tellurique soit  $n_{Te} = 0,083$  moles
  - 14,6 g de MVA soit  $n_V = 0,125$  moles
  - 67,1 g de HMA soit  $n_{Mo} = 0,380$  moles
- 30 La solution est d'abord de couleur orange/jaune et trouble. Le mélange est mis sous agitation et à chauffer à environ 60°C jusqu'à observer une coloration rouge limpide (soit environ 30 minutes). On laisse ensuite refroidir jusqu'à 30°C à température ambiante tout en maintenant l'agitation.

c) Préparation du gel Mo-V-Te-Nb-Si

On ajoute 54,0 g de solution de silice (soit  $n_{\text{Si}} = 0,360$  moles) à la solution rouge limpide de Mo-V-Te obtenue précédemment. La solution devient rouge/orangé et s'épaissit légèrement. On maintient sous agitation. On introduit ensuite la solution de niobium centrifugée. On note une évolution très rapide du mélange. En effet, en quelques minutes, la solution devient de plus en plus orange et épaisse. Il se forme un gel. Il faut faire attention au vortex lors de l'épaississement du mélange. Celui-ci peut diminuer et rendre le mélange encore plus consistant. L'agitation doit être alors augmentée. On agite encore pendant 45 minutes.

10 d) Séchage de la solution

Le gel orange est versé dans une plaque téflonnée puis placé dans une étuve à 130°C pendant une nuit entière. Nous obtenons alors une poudre grossière de couleur marron/noir qui n'adhère pas au plateau. La masse de précurseur obtenu est de 122,6 g. D'après les quantités introduites initialement, le précurseur a pour formule

15  $\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{Si}_{0,95}(\text{Oxalate})_{0,33}(\text{NH}_4)_{1,19}\text{O}_x$ .

Autres précurseurs P2, P3 et P4

Le tableau 7 présente les quantités de réactifs introduits pour la préparation des 3 autres précurseurs P2, P3 et P4. Les mêmes manipulations que précédemment ont été réalisées et on a observé les mêmes changements de coloration et d'aspect pour

20 toutes ces expériences.

Tableau 7

			Expérimentations		
			P2	P3	P4
Solution de niobium	acide oxalique	masse (g)	15,9	15,9	15,9
		$n_{\text{oxalate}}$ (mol)	0,126	0,126	0,126
	acide niobique	masse (g)	7,0	7,0	7,0
		$n_{\text{Nb}}$ (mol)	0,042	0,042	0,042
	eau déminéralisée	masse (g)	88,1	88,3	88,3
Solution de Mo-V-Te	HMA	masse (g)	67,2	67,1	67,1
		$n_{\text{Mo}}$ (mol)	0,381	0,380	0,380
	MVA	masse (g)	14,7	14,6	14,7
		$n_{\text{V}}$ (mol)	0,126	0,125	0,126
	acide tellurique	masse (g)	19,1	19,1	19,2
		$n_{\text{Te}}$ (mol)	0,083	0,083	0,084
	eau déminéralisée	masse (g)	291,2	292,3	291,6
Ludox	silice	masse (g)	54,7	54,1	54,1
		$n_{\text{Si}}$ (mol)	0,364	0,360	0,360

Les précurseurs P2, P3 et P4 ont presque tous la même formule :

5 P2 :  $\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{Si}_{0,96}(\text{Oxalate})_{0,33}(\text{NH}_4)_{1,19}\text{O}_x$

P3 :  $\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{Si}_{0,95}(\text{Oxalate})_{0,33}(\text{NH}_4)_{1,19}\text{O}_x$

P4 :  $\text{MoV}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{Si}_{0,95}(\text{Oxalate})_{0,33}(\text{NH}_4)_{1,19}\text{O}_x$

#### Perte au feu

10 Cette expérience vise à déterminer la quantité d'acide niobique qui ne s'est pas dissout lors de la préparation de la solution d'oxalate de niobium.

Lors de la préparation du précurseur P4, on a prélevé le dépôt blanc formé lors de la centrifugation. Ce dépôt a une masse de 0,5 g. On le place dans un creuset en céramique. Après évaporation à l'air ambiant, le dépôt pèse 0,4 g. Le dépôt est ensuite soumis à une montée en température de 3°C/min, de 20 à 600°C et laissé à 15 600°C pendant une heure.

Après ce chauffage, il ne reste plus qu'un solide de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  qui pèse 0,2 g. Il y a donc eu, au total, une perte de poids de 0,3 g.

Initialement, on a introduit 7,0 g d'acide niobique à 79% soit  $7 \times 0,79 = 5,53$  g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Il y a donc eu environ 3,62% ( $= 0,2 / (7 \times 0,79) \times 100$ ) d'acide niobique non 20 dissout. L'essentiel de l'acide niobique est donc dissout.

## II) Précalcination sous air

On effectue ensuite une précalcination des précurseurs sous air. Cette étape a pour but, entre autres, d'éliminer l'ammoniac apporté par l'heptamolybdate d'ammonium et le métavanadate d'ammonium. Pour cela, 30 g de précurseur sont placés à l'intérieur de godets en acier et entre deux tampons de laine de silice. Lors des manipulations, on a joué sur deux paramètres :

- la température de précalcination : valeurs souhaitées 280 ; 300 ; 320 et 340°C ; et
- les débits d'air entrant : valeurs souhaitées 0 ; 10 ; 30 ; 50 ml/min/g de catalyseur.

Seule la durée de précalcination reste identique pour toutes les expériences.

Elle est fixée à 4 heures.

## III) Calcination sous azote

Puis, on réalise une calcination sous azote.

Le débit, la température et la durée de calcination sont les mêmes pour toutes les manipulations.

Les conditions sont les suivantes :

- un débit d'azote de 50 ml/min/g de catalyseur.
- une température de calcination de 600°C.
- une durée de calcination de 2 heures.

Le tableau 8 présente un récapitulatif des conditions de pré-calcination et de calcination effectuées sur les différents précurseurs.

Tableau 8

Pré-curseur	Température de précalcination (en °C)	Débit d'air (en ml/min/g de catalyseur)	Température de calcination (en °C)	Débit d'azote (en ml/min/g de catalyseur)	Référence du calciné
P2	317	0	597	52,8	B1
	316	11,1	596	48,8	B2
	320	29,8	602	49,4	B3
	318	50,6	602	52,5	B4
P1	301	0	598	50,3	A1
	300	11,0	597	49,0	A2
	303	31,2	600	49,5	A3
	301	50,4	602	50,2	A4
P3	350	0	601	50,2	C1
	347	9,9	598	51,1	C2
	349	30,7	601	50,4	C3
	348	51,3	602	49,6	C4
P4	273	0	600	49,5	D1
	272	10,9	598	49,6	D2
	273	31,9	600	49,9	D3
	273	47,6	601	49,3	D4

Exemple 9a) Appareillage

5 Afin de simuler le procédé selon l'invention, on a effectué des simulations en laboratoire dans un réacteur en lit fixe de laboratoire.

On charge, du bas vers le haut, dans un réacteur vertical de forme cylindrique et en pyrex :

- une première hauteur de 2 ml de carbure de silicium sous forme de  
10 particules de 0,125 mm de diamètre,
- une seconde hauteur de 5,00 g de catalyseur sous forme de particules de 0,02 à 1 mm dilué avec 10 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- une troisième hauteur de 2 ml de carbure de silicium sous forme de  
15 particules de 0,125 mm de diamètre, et
- une quatrième hauteur de carbure de silicium sous forme de particules de 1,19 mm de diamètre, de manière à remplir la totalité du réacteur.

b) Tests du catalyseur

20 1) Mode opératoire

On chauffe le réacteur à 250°C et le vaporisateur à 200°C. L'amorçage électrique de la pompe à eau est activé. Le débit d'He-Kr est mis à sa valeur nominale 4,25 NI/h.

Une fois que le réacteur et le vaporisateur ont atteint les températures indiquées ci-dessus, on active la pompe à eau. Dès que l'eau est présente à la sortie du réacteur, les débitmètres de propane et d'oxygène sont activés. On fait monter la température du réacteur à la température souhaitée et on attend 30 minutes pour que le point chaud soit stabilisé.

Un thermocouple est placé dans le lit catalytique, on peut lire la température du point chaud.

On peut alors procéder aux mesures concernant la production d'acide acrylique proprement dite.

Pendant chaque bilan, des prélèvements liquides sont faits. On effectue aussi des prélèvements de gaz en ligne.

Chaque flacon laveur de 125 ml de contenance est rempli d'eau et lorsque l'on connecte le flacon à la sortie du réacteur (dès que le liquide fait des bulles), le chronomètre est déclenché.

Les effluents liquides sont analysés sur un chromatographe HP 6890, après avoir effectué un étalonnage spécifique.

Les gaz sont analysés en ligne pendant le bilan sur un chromatographe micro-GC Chrompack.

Un dosage de l'acidité est effectué sur chaque flacon pour déterminer le nombre exact de moles d'acide produites au cours de chaque bilan et valider les analyses chromatographiques.

## 2) Tests des catalyseurs préparés à l'Exemple 8

Les catalyseurs A1 à A4, B1 à B4, C1 à C4 et D1 à D4 ont été testés à 3 températures différentes : 380, 390 et 400°C.

Les proportions des constituants du mélange gazeux de départ étaient les suivantes (en rapports molaires) :

propane/oxygène/inerte(He-Kr)/H<sub>2</sub>O (vapeur) =  
1/1/4,5/4,5 pour un débit d'He-Kr de 4,25 NI/h

La température donnant les meilleurs résultats est de 400°C.

Les sélectivités et rendements obtenus à cette température sont regroupés dans les tableaux 9 et 10 suivants. Dans ces tableaux, on a également indiqué les températures et les débits mis en œuvre durant la précalcination de l'Exemple 8 ainsi que les températures de four et de point chaud pendant le test catalytique.

Les rendements et sélectivités obtenus pour l'alcool allylique et l'acrylate d'allyle sont nuls. Par conséquent, ils ne figurent pas dans les tableaux 9 et 10.

Le tableau 9 regroupe les rendements en carbone (TTU<sub>C</sub>), avec  $TTG_C = \Sigma TTU_C$  et  $TTG_{O_2} = \Sigma TTU_O$ , les acidités mesurées par dosage avec de la soude, les  
5 bilans carbone et oxygène.

Le tableau 10 regroupe les sélectivités en carbone.

TABLEAU 9

Catalyseur	D1	D2	D3	D4	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
Température de précalcination (°C)	273	272	273	273	301	300	303	301	317	316	320	318	350	347	349	348
Débit d'air (ml/min/g de catalyseur)	0	10,91	31,9	47,57	0	11	31,2	50,4	0	11,1	29,8	50,6	0	9,92	30,74	51,31
Température du four (°C)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Température du point chaud (°C)	413,2	415,2	412,5	412,6	409	414,1	408,3	407,8	412	416,3	408,58	407,6	411,9	408,2	406,1	405,4
Acétaldéhyde	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0	0,01	0,01	0	0,01	0	0
Propanal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acétone	0,07	0,05	0,06	0,06	0,09	0,07	0,03	0,01	0,09	0,07	0,04	0,04	0,05	0,02	0	0
Acroléine	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
Acide acétique	0,77	0,79	0,76	0,78	0,87	1,01	0,25	0,1	0,95	0,95	0,36	0,31	0,58	0,28	0,03	0,01
Acide propionique	0,04	0,03	0,03	0,03	0,05	0,04	0,01	0,01	0,06	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01	0	0
Acide acrylique	6,15	15,66	14	13,71	8,35	13,17	3,3	1,18	11,6	13,96	4,52	3,74	9,6	3,38	0,46	0,25
CO	1,1	3,17	2,23	2,11	1,24	2,03	0,5	0,2	1,38	2,01	0,74	0,55	1,43	0,71	0,16	0,15
CO <sub>2</sub>	0,86	2,81	2,01	1,88	0,85	1,64	0,4	0,19	1,11	1,55	0,58	0,45	1,07	0,72	0,29	0,26
Propène	3,92	3,65	3,53	3,57	4,3	3,96	2,28	1,61	4,13	4,01	3,09	2,37	3,53	2,2	1,15	0,81
Propane	85,39	73,57	78,47	79,3	85,96	79,39	92,4	95,53	79,68	79,55	90,66	92,42	83,91	91,87	97,9	96,39
Oxygène	73,69	38,21	49,72	53,12	71,76	54,66	88,13	95,6	55,56	52,91	83,65	83,97	66,54	85,12	97,03	97,68
Bilan carbone	98,3	99,7	101,1	101,5	101,7	101,3	99,2	98,8	99	102,2	100,1	99,9	100,2	99,2	100	97,9
Rend <sup>d</sup> global en carbone (TTG carbone)	12,9	26,2	22,6	22,2	15,8	22	6,8	3,3	19,3	22,6	9,4	7,5	16,3	7,4	2,1	1,5
Bilan oxygène	97,8	98,2	99	100,8	101,1	100,5	100,2	100,6	94,6	99,7	100,6	97,5	99,2	99,7	100,6	100,5
Rend <sup>d</sup> global en oxygène (TTG <sub>O2</sub> )	24,1	60	49,3	47,7	29,4	45,8	12,1	5	39	46,7	16,9	13,5	32,6	14,6	3,6	2,8
Acidité mesurée (dosage AB)* (ppm)	3051,9	6160,6	5210,4	5481,8	3546,4	5651,8	408,3	513,9	4529,8	5960,5	2006,6	1552,6	3211,6	1364	210,1	89,1

\* Dosage A-B : dosage acide-base du nombre de moles d'acide par la soude



TABLEAU 10

Catalyseur	D1	D2	D3	D4	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
Température de précalcination (°C)	273	272	273	273	301	300	303	301	317	316	320	318	350	47	349	348
Débit d'air (ml/min/g de catalyseur)	0	1091	31,9	47,57	0	11	31,2	50,4	0	11,1	29,8	50,6	0	9,92	30,74	51,31
Température du four (°C)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Température du point chaud (°C)	413,2	415,2	412,5	412,6	409	414,1	408,3	407,8	412	416,3	408,58	407,6	411,9	408,2	406,1	405,4
Acétaldéhyde	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,13	0	0	0,02	0,14	0,08	0,03	0,14	0	0
Propanal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,21	0
Acétone	0,55	0,2	0,27	0,29	0,58	0,33	0,49	0,34	0,5	0,32	0,46	0,49	0,33	0,32	0	0
Acroléine	0,1	0,06	0,07	0,08	0,08	0,07	0,22	0,54	0,1	0,07	0,22	0,23	0,13	0,32	1,03	2,09
Acide acétique	5,94	3,01	3,37	3,52	5,5	4,62	3,69	3,13	4,9	4,21	3,87	4,09	3,57	3,81	1,34	0,87
Acide propionique	0,3	0,1	0,12	0,14	0,32	0,19	0,19	0,16	0,28	0,19	0,17	0,19	0,14	0,11	0	0
Acide acrylique	47,5	59,8	61,8	61,8	53	60	48,5	35,6	60	61,7	48,1	49,9	58,8	46	21,6	16,6
CO	8,53	12,1	9,83	9,54	7,84	9,23	7,32	6,01	7,13	8,87	7,92	7,37	8,78	9,64	7,38	9,82
CO <sub>2</sub>	6,66	10,72	8,88	8,48	5,41	7,49	5,91	5,61	5,73	6,85	6,19	5,95	6,56	9,78	13,77	17,2
Propène	30,33	13,95	15,6	16,09	27,28	18,04	33,57	48,57	21,36	17,72	32,9	31,69	21,63	29,87	54,68	53,43

Selectivités en carbone  
(%)

La conversion du propane est en général considérée comme illustrant l'activité du catalyseur : plus cette conversion est grande, plus le catalyseur est actif. Cette conversion est donnée par la TTG en carbone ( $TTG_C = \Sigma TTU_C$ ).

On remarque que la conversion en propane est supérieure à 15% pour les catalyseurs précalcinés à 273°C sous des débits de 10, 30 et 50 ml/min/g de catalyseur, à 300°C et 320°C sous faibles débits et à 350°C sous débit nul. C'est également pour ces valeurs que l'on obtient les rendements en acide acrylique les plus forts (supérieurs à 10%) et les sélectivités les plus fortes et les acidités les plus importantes (supérieures à 3000 ppm).

En général, on tient également compte de la TTG en oxygène ( $TTG_{O_2}$ ). Tant que cette TTG reste inférieure à 60%, on considère qu'il y a encore suffisamment d'oxygène qui peut servir à oxyder le propane. Dans ce cas, on n'a pas atteint les capacités maximales de conversion de l'oxygène par le catalyseur. La température de réaction peut être augmentée pour améliorer la conversion en oxygène. Cependant il est préférable d'éviter que la conversion en oxygène dépasse 80%.

L'ensemble des résultats concernant la sélectivité et le rendement en acide acétique est satisfaisant.

Ainsi, on constate que de très bonnes performances catalytiques sont obtenues avec plusieurs catalyseurs qui ont subi des conditions de précalcination très différentes les unes des autres :

- à 273°C sous des débits d'air de 10, 30 et 50 ml/min/g de catalyseur ;
- à 300 et 320°C sous des débits d'air de 10 ml/min/g de catalyseur ; et
- 350°C sous un débit d'air nul.

#### Exemple 10

##### *Préparation d'un catalyseur E*

On a préparé un catalyseur E de formule :  $MoV_{0,33}Te_{0,23}Nb_{0,11}Si_1O_x$  ayant pour précurseur :  $MoV_{0,33}Te_{0,23}Nb_{0,11}Si_1(Oxalate)_{0,33}(NH_4)_{1,19}O_x$  de la manière indiquée dans l'Exemple 8 en procédant à une précalcination 319°C, sous air statique.

Le séchage précédant la précalcination n'a cependant pas été effectué à l'étuve mais sous un flux de micro-ondes.

#### Exemple 11

##### *Comparaison du catalyseur E et du catalyseur B2*

Les catalyseurs E et B2 ont été testés à 6 températures différentes, de 380°C à 430°C. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants 11 et 12.

**TABLEAU 11**

		E					B2				
Temp. de pré-calcination (°C)		319					316				
Débit d'air (ml/min/g) catalyseur		0					11,1				
Temp. du four (°C)		380	400	410	420	430	380	400	410	420	430
Température du point chaud (°C)		389,6	414,3	426,8	439,9	452,2	391,3	416,3	429,3	443	459,1
Rendements en carbone (TTUc en %)	Acétaldéhyde	0	0	0	0,01	0,71	0	0	0	0	0,48
	Propanal	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0
	Acétone	0,12	0,06	0,04	0,03	0,12	0,14	0,07	0,06	0,04	0,12
	Acroléine	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03
	Acide acétique	0,71	0,86	0,79	0,74	3,23	0,88	0,95	0,94	0,95	3,08
	Acide propionique	0,08	0,04	0,03	0,02	2,95	0,09	0,04	0,03	0,02	0,96
	Acide acrylique	9,88	16,1	18,7	20,87	6,63	9,52	13,96	17	19,19	9,75
	CO	0,82	1,71	2,6	3,98	6,76	0,98	2,01	3,09	4,8	7,26
	CO <sub>2</sub>	0,49	1,4	2,39	3,99	8,92	0,63	1,55	2,68	4,38	8,2
	Propène	3,66	3,94	3,79	3,77	3,8	3,74	4,01	3,96	3,86	4,12
Oxygène	Propane	85,4	78,88	71,62	68,55	65,74	86,1	79,55	73,41	68,38	66,67
		71,14	48,49	34,54	18,77	0,04	71,44	52,91	35,6	17,2	0,27
Bilan carbone		101,2	103	100	102	98,9	102,1	102,2	101,2	101,6	100,7
	Rendement global en carbone (TTG)	15,8	24,1	28,4	33,4	33,1	16	22,6	27,8	33,3	34
Bilan oxygène		99,7	97,5	96,6	97,8	95,3	101	99,7	97,8	98,2	96,6
	Rendement global en oxygène (TTG)	28,6	49	62	79,1	95,3	29,5	46,7	62,2	81	96,3
Acidité mesurée (dosage AB) (ppm)		4216,7	6522,8	7207,2	0136	5580,5	3828,5	5960,5	6906,7	8610,2	5790,5

TABLEAU 12

		E						B2					
Temp. de pré-calcination (°C)		319						316					
Débit d'air (ml/ min/g) catalyseur		0						11,1					
Temp. du four (°C)		380	400	410	420	430	380	400	410	420	430		
Température du point chaud (°C)		389,6	414,3	426,8	439,9	452,2	391,3	416,3	429,3	443	459,1		
Rendements en carbone (TTUc en %)	Acétaldéhyde	0	0	0	0	2,13	0	0,02	0	0	1,41		
	Propanal	0	0	0	0	0,03	0	0	0	0	0		
	Acétone	0,8	0,26	0,2	0,1	0,35	0,9	0,32	0,2	0,1	0,35		
	Acroléine	0,1	0,05	0,1	0,1	0,08	0,1	0,07	0,1	0,1	0,08		
	Acide acétique	4,5	3,57	2,8	2,2	9,75	5,5	4,21	3,4	2,9	9,05		
	Acide propionique	0,5	0,18	0,1	0,06	8,89	0,5	0,19	0,1	0,06	2,83		
	Acide acrylique	62,6	66,7	65,9	62,4	20	59,6	61,7	61,2	57,7	28,7		
CO		5,17	7,08	9,17	11,9	20,4	6,14	8,87	11,11	14,43	21,36		
CO <sub>2</sub>		3,12	5,8	8,44	11,94	26,91	3,94	6,85	9,65	13,17	24,11		
Propène		23,2	16,34	13,37	11,28	11,46	23,37	17,72	14,26	11,6	12,13		

On constate que les comportements sont analogues pour ces deux catalyseurs. Il n'y a donc a priori pas de différence entre un séchage par des micro-ondes et un séchage à l'étuve.

5 Le rendement en acide acrylique et l'acidité sont d'autant plus importants que la température de réaction augmente. Ces résultats montrent que le maximum de rendement en acide acrylique est atteint à 420°C.

## REVENDICATIONS

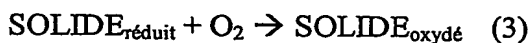
1. Procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de l'oxygène moléculaire, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur de formule (I) :



dans lesquelles :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
  - 10 - b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
  - c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
  - d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
  - x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,
- 15 pour oxyder le propane en acide acrylique, caractérisé en ce que le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur ou égal à 0,5.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les proportions molaires des constituants du mélange gazeux de départ sont les suivantes :
- 20 propane/O<sub>2</sub>/gaz inerte/H<sub>2</sub>O (vapeur) = 1/0,05-2/1-10/1-10 ;  
et de préférence 1/0,1-1/1-5/1-5.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel, dans le catalyseur de formule (I) :
- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
  - 25 - b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
  - c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
  - d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en que l'on conduit les réactions d'oxydation à une température de 200 à 500°C.
- 30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en que l'on conduit la réaction d'oxydation à une température de 250 à 450°C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions d'oxydation sous une pression de  $1,01.10^4$  à  $1,01.10^6$  Pa (0,1 à 10 atmosphères).
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions d'oxydation sous une pression de  $5,05.10^4$  à  $5,05.10^5$  Pa (0,5-5 atmosphères).
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre jusqu'à un taux de réduction du catalyseur compris 0,1 et 10 g d'oxygène par kg de catalyseur.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'une fois que le catalyseur est au moins partiellement passé à l'état réduit, on conduit sa régénération selon la réaction (3) :



- par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation du catalyseur.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions d'oxydation et la régénération (3) dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de catalyseur.
11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions d'oxydation et la régénération (3) dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.
12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions d'oxydation et la régénération (3) dans un réacteur à lit transporté.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel :
- a) on introduit le mélange gazeux de départ dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté,
  - b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
  - c) on envoie le catalyseur dans un régénérateur ;
  - d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté ;

- e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés ;  
f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur ; et  
g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans les  
5 premier et second réacteurs.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel les premier et second réacteurs sont verticaux et le catalyseur est transporté vers le haut par le flux des gaz.

- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions d'oxydation avec un temps de séjour de 0,01 à 90 secondes dans chaque réacteur.

- 15 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions d'oxydation avec un temps de séjour de 0,1 à 30 secondes dans chaque réacteur.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le propylène produit et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés à l'entrée du  
20 réacteur, ou s'il y a plusieurs réacteurs, à l'entrée du premier réacteur.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, dans lequel, le réacteur, ou lorsqu'il y a plusieurs réacteurs, l'un au moins des réacteurs comprend en outre un co-catalyseur répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 30 - d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 35 - i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;



- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
  - l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
  - m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
  - n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.
- 5    19.    Procédé selon la revendication 18, dans lequel le co-catalyseur est régénéré et circule, le cas échéant, de la même manière que le catalyseur.
20.    Procédé selon la revendication 18 ou la revendication 19, dans lequel, dans le co-catalyseur de formule (II) :
- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
  - 10    - b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
  - c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
  - d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
  - e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses ;
  - f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - 15    - g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
  - i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - 20    - l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
  - m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
  - n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.
21.    Procédé selon l'une des revendications 18 à 20, dans lequel, on utilise un rapport massique du catalyseur au co-catalyseur supérieur à 0,5 et de préférence d'au
- 25    moins 1.
22.    Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur sont mélangés.
23.    Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de grains, chaque grain comprenant à la
- 30    fois le catalyseur et le co-catalyseur.
24.    Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, comprenant la répétition, dans un réacteur pourvu du catalyseur de formule (I) défini dans la revendication 1, et le cas échéant, du co-catalyseur de formule (II) défini dans la revendication 18, du cycle comprenant les étapes successives suivantes :

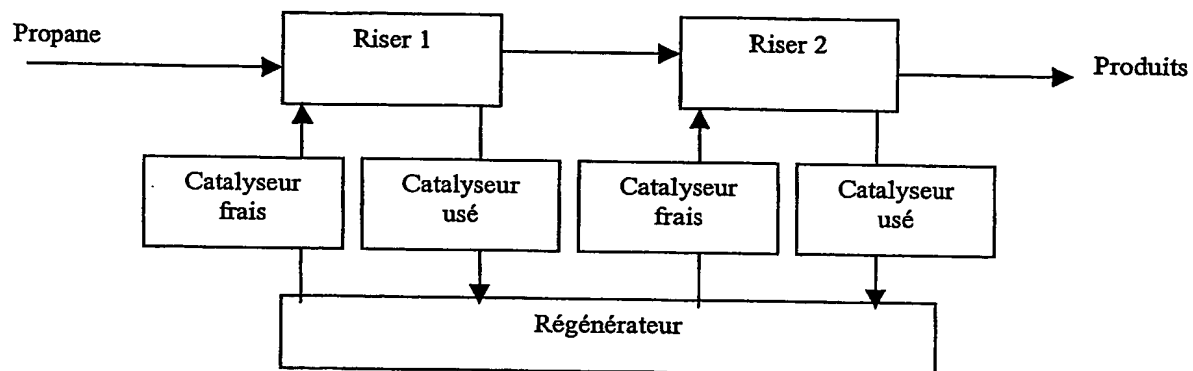
- 1) une étape d'injection du mélange gazeux tel que défini dans les revendications 1 à 3 ;
- 2) une étape d'injection de vapeur d'eau et, le cas échéant de gaz inerte ;
- 3) une étape d'injection d'un mélange d'oxygène moléculaire, de vapeur d'eau et, le cas échéant, de gaz inerte ; et
- 4) une étape d'injection de vapeur d'eau et, le cas échéant de gaz inerte.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le cycle comprend une étape supplémentaire qui précède ou suit l'étape 1) et au cours de laquelle on injecte un mélange gazeux correspondant à celui de l'étape 1) mais sans l'oxygène moléculaire, le rapport molaire propane/oxygène moléculaire étant alors calculé globalement pour l'étape 1) et cette étape supplémentaire.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'étape supplémentaire précède l'étape 1) dans le cycle.

27. Procédé selon l'une des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que le réacteur est un réacteur à lit transporté.

1/1

**Figure unique**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02674

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C57/05 C07C51/215 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 380 933 A (WAJIKI SHIN ET AL) 10 January 1995 (1995-01-10) cited in the application the whole document	1-12, 14-23
Y	DE 101 45 958 A (ASAHI CHEMICAL IND) 29 May 2002 (2002-05-29) page 15, paragraph 0109; examples 5,8,9; table 2	1-12, 14-23
P,Y	EP 1 238 960 A (ATOFINA) 11 September 2002 (2002-09-11) the whole document	1-12, 14-23
P,Y	FR 2 833 005 A (ATOFINA) 6 June 2003 (2003-06-06) claims	1-12, 14-23
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2004

Date of mailing of the international search report

04/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/02674

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 January 2001 (2001-01-03) &amp; JP 2000 256257 A (TOAGOSEI CO LTD), 19 September 2000 (2000-09-19) abstract</p> <p>-----</p>	<p>1-12, 14-23</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/02674

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5380933	A	10-01-1995	JP 3237314 B2	10-12-2001
			JP 7010801 A	13-01-1995
			JP 3334296 B2	15-10-2002
			JP 6279351 A	04-10-1994
			DE 69402567 D1	22-05-1997
			DE 69402567 T2	27-11-1997
			EP 0608838 A2	03-08-1994
DE 10145958	A	29-05-2002	CN 1344584 A ,B	17-04-2002
			DE 10145958 A1	29-05-2002
			JP 2002159853 A	04-06-2002
			US 2003017944 A1	23-01-2003
EP 1238960	A	11-09-2002	FR 2821840 A1	13-09-2002
			CN 1375487 A	23-10-2002
			EP 1238960 A1	11-09-2002
			JP 2002332256 A	22-11-2002
			US 2003088124 A1	08-05-2003
FR 2833005	A	06-06-2003	FR 2833005 A1	06-06-2003
			WO 03045886 A2	05-06-2003
JP 2000256257	A	19-09-2000	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/02674

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07C57/05 C07C51/215 C07C57/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 380 933 A (WAJIKI SHIN ET AL) 10 janvier 1995 (1995-01-10) cité dans la demande le document en entier -----	1-12, 14-23
Y	DE 101 45 958 A (ASAHI CHEMICAL IND) 29 mai 2002 (2002-05-29) page 15, alinéa 0109; exemples 5,8,9; tableau 2 -----	1-12, 14-23
P,Y	EP 1 238 960 A (ATOFINA) 11 septembre 2002 (2002-09-11) le document en entier -----	1-12, 14-23
P,Y	FR 2 833 005 A (ATOFINA) 6 juin 2003 (2003-06-06) revendications -----	1-12, 14-23
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bonnevalle, E

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 janvier 2001 (2001-01-03) & JP 2000 256257 A (TOAGOSEI CO LTD), 19 septembre 2000 (2000-09-19) abrégé -----	1-12, 14-23



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/02674

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5380933	A	10-01-1995	JP 3237314 B2	10-12-2001
			JP 7010801 A	13-01-1995
			JP 3334296 B2	15-10-2002
			JP 6279351 A	04-10-1994
			DE 69402567 D1	22-05-1997
			DE 69402567 T2	27-11-1997
			EP 0608838 A2	03-08-1994
DE 10145958	A	29-05-2002	CN 1344584 A , B	17-04-2002
			DE 10145958 A1	29-05-2002
			JP 2002159853 A	04-06-2002
			US 2003017944 A1	23-01-2003
EP 1238960	A	11-09-2002	FR 2821840 A1	13-09-2002
			CN 1375487 A	23-10-2002
			EP 1238960 A1	11-09-2002
			JP 2002332256 A	22-11-2002
			US 2003088124 A1	08-05-2003
FR 2833005	A	06-06-2003	FR 2833005 A1	06-06-2003
			WO 03045886 A2	05-06-2003
JP 2000256257	A	19-09-2000	AUCUN	